

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-255830

(43)Date of publication of application : 25.09.1998

(51)Int.Cl.

H01M 8/06

(21)Application number : 09-059190

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 13.03.1997

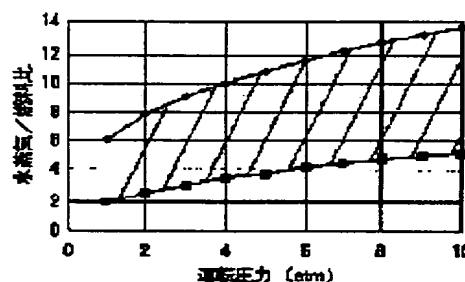
(72)Inventor : OGAWA HAKARU
 HORI MICHIO
 NAKAGAKI TAKAO
 MURATA KEIJI
 SASAKI MASAKUNI
 FUKUDA MASAFUMI

(54) OPERATING METHOD FOR FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method wherein deposition of carbon can be suppressed and a fuel cell can be operated for a long time stably, when methanol, ethanol or dimethyl ether is supplied as its fuel to a fuel electrode of the fuel cell.

SOLUTION: A fuel cell contains electrolyte, a fuel electrode and an oxidizer electrode to put the electrolyte mentioned above between, and an operating temperature is set at 550-750° C. In this case, a mol mixing rate for water and fuel is set for, (1) When fuel containing methanol is used, $0.250+0.287 P-1.08 \times 10^{-2} P^2 \leq S/C \leq 1.994+0.724 P-2.96 \times 10^{-2} P^2$, (2) When fuel containing ethanol or dimethyl ether is used, $1.500+0.574 P-2.15 \times 10^{-2} P^2 \leq S/C \leq 4.993+1.451 P-5.96 \times 10^{-2} P^2$, (In the above, P is an operating pressure for each fuel cell (atm)), and the fuel is supplied to the fuel electrode of this fuel cell.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-255830

(43)公開日 平成10年(1998) 9月25日

(51)IntCl.⁸

H 0 1 M 8/06

識別記号

F I

H 0 1 M 8/06

A

審査請求 未請求 請求項の数4・OL (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-59190

(22)出願日 平成9年(1997) 3月13日

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 小 川 斗

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会
社東芝研究開発センター内

(72)発明者 堀 美知郎

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会
社東芝研究開発センター内

(72)発明者 中 垣 隆 雄

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会
社東芝研究開発センター内

(74)代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池の運転方法

(57)【要約】

【課題】 従来はブードアール反応による炭素析出によって、燃料電池を長期に渡って安定に運転することができなかった。

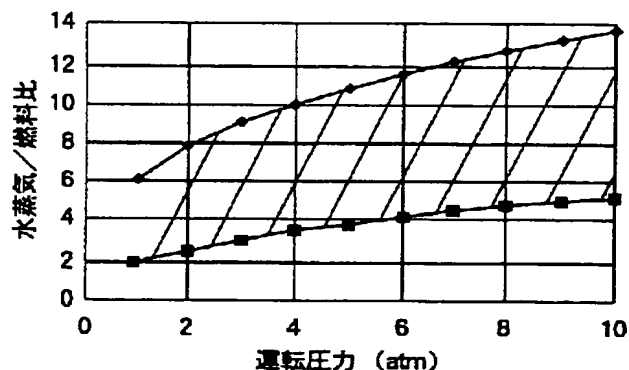
【解決手段】 電解質と、前記電解質を挟持する燃料極および酸化剤極とを有し、作動温度が550～750℃である燃料電池において、水と燃料のモル混合比を、

(1) メタノールを含んでなる燃料を用いる場合には、
 $0.250 + 0.287P - 1.08 \times 10^{-2} P^2 \leq S / C \leq 1.994 + 0.724P - 2.96 \times 10^{-2} P^2$

(2) エタノールまたはジメチルエーテルを含んでなる燃料を用いる場合には、

$1.500 + 0.574P - 2.15 \times 10^{-2} P^2 \leq S / C \leq 4.993 + 1.451P - 5.96 \times 10^{-2} P^2$

(ここで、Pはそれぞれ燃料電池の運転圧力 (atm)) として該燃料電池の燃料極に供給する燃料電池の運転方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】電解質と、前記電解質を挟持する燃料極および酸化剤極とを有し、作動温度が550～750℃である燃料電池において、メタノールを含んでなる燃料を用い、前記燃料に含まれる水とメタノールのモル混合比S/Cを

$$0.250 + 0.287P - 1.08 \times 10^{-2} P^2 \leq S/C \leq 1.994 + 0.724P - 2.96 \times 10^{-2} P^2$$

(ここで、Pは燃料電池の運転圧力(atm))とし、前記燃料極に供給することを特徴とする、燃料電池の運転方法。

【請求項2】前記燃料電池が、熔融炭酸塩型燃料電池であることを特徴とする、請求項1に記載の燃料電池の運転方法。

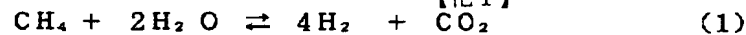
【請求項3】電解質と、前記電解質を挟持する燃料極および酸化剤極とを有し、作動温度が550～750℃である燃料電池において、エタノールまたはジメチルエーテルを含んでなる燃料を用い、前記燃料に含まれる水とエタノールまたはジメチルエーテルとのモル混合比S/Cを

$$1.500 + 0.574P - 2.15 \times 10^{-2} P^2 \leq S/C \leq 4.993 + 1.451P - 5.96 \times 10^{-2} P^2$$

(ここで、Pは燃料電池の運転圧力(atm))とし、前記燃料極に供給することを特徴とする、燃料電池の運転方法。

【請求項4】前記燃料電池が、熔融炭酸塩型燃料電池であることを特徴とする、請求項3に記載の燃料電池の運転方法。

【発明の詳細な説明】



【0006】この平衡反応のうち、反応(3)はブードアール反応と呼ばれるものである。約800℃以上の雰囲気下では、ブードアール反応はCO発生反応(上記の反応式で左向きの反応)の速度が速く、炭素(C)の発生速度は相対的に遅くなり、炭素の発生は少なくなるが、実際にこのような燃料電池を運転する条件としては、そのような約800℃を超えるような条件は選択しにくく、約800℃よりも低い温度で運転されるのがふつうである。このため、炭素の析出が起こることがあり、この析出した炭素は、流路の閉塞、炭素が触媒に付着することによる触媒機能の低下、およびその他の障害の原因となり、燃料電池を長期に渡り安定に運転しようとする場合の障害となる。このような問題を防ぐため、反応(3)による炭素析出が少ない水蒸気/メタン比を経験的に調整し、その比率でメタンおよび水蒸気供給し

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、作動温度が550～750℃である燃料電池、特に熔融炭酸塩型燃料電池、の運転方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電気エネルギーを得る方法としては、従来の火力発電による方法がとられている。火力発電では、燃料を燃焼させて、化学エネルギーを熱エネルギーに変換させ、この熱エネルギーによって蒸気タービンや発電機を動作させて電気エネルギーを得ている。したがって、この方法ではカルノーの熱効率制限を受けることになり、新鋭の火力発電でも変換効率は35～40%にしか達しない。

【0003】これに対して、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する燃料電池は、カルノーの熱効率制限を受けないため、高い変換効率が期待できる。また、燃料電池は低公害性であり、騒音もなく、また排熱をも利用することができるため、その将来性が期待されている。

【0004】このような背景から、各種の燃料電池が研究されているが、その燃料としては、多くの場合、化石燃料が用いられている。この化石燃料は、通常、そのまま燃料ガスとして使用されるのではなく、燃料電池の外部に設けられた改質器、または燃料電池本体に設けられた改質触媒層において、水との反応に付されて水素を含有する燃料ガスに変換(改質)されてから反応に供されるのがふつうである。

【0005】例えばメタンが燃料であった場合には、改質器または改質触媒層においては下記の平衡反応が存在する。

【化1】

てきた。

【0007】一方、メタノール等のアルコール類を燃料とする燃料電池においては、燃料極上でアルコール類が水素を含有する燃料ガスへと変化するため、外部改質器または改質触媒層を必要としないという特徴がある。しかしながら、本発明者らの知る限り、アルコール類を燃料とする燃料電池の好適な運転条件、特に水蒸気/燃料比と圧力の関係、はこれまでに知られていなかった。このような理由からアルコール類と水蒸気の比を、従来の燃料を使用するときに採用されていた水蒸気/燃料比

(S/C)を採用すると、ブードアール反応による炭素の析出を避けることが難しく、適切な運転条件を設定することが困難であり、燃料電池装置の設計の度に水蒸気/燃料比と圧力の関係を調整する必要があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】このような背景から、外部改質器または改質触媒を有しない燃料電池において、燃料としてメタノール、エタノール、またはジメチルエーテルを用い、550～750℃で作動させたときに炭素の析出が全くないか、少なくとも炭素の析出を抑制する運転方法が求められていた。

【0009】

【課題を解決するための手段】

【発明の概要】

＜要旨＞本発明の第1の燃料電池の運転方法は、電解質と、前記電解質を挟持する燃料極および酸化剤極とを有し、作動温度が550～750℃である燃料電池において、メタノールを含んでなる燃料を用い、前記燃料に含まれる水とメタノールのモル混合比S/Cを

$$0.250 + 0.287P - 1.08 \times 10^{-2} P^2 \leq S/C \leq 1.994 + 0.724P - 2.96 \times 10^{-2} P^2$$

(ここで、Pは燃料電池の運転圧力(atm))とし、前記燃料極に供給すること、を特徴とするものである。

【0010】また、本発明の第2の燃料電池の運転方法は、電解質と、前記電解質を挟持する燃料極および酸化剤極とを有し、作動温度が550～750℃である燃料電池において、エタノールまたはジメチルエーテルを含んでなる燃料を用い、前記燃料に含まれる水とエタノールまたはジメチルエーテルとのモル混合比S/Cを

$$1.500 + 0.574P - 2.15 \times 10^{-2} P^2 \leq S/C \leq 4.993 + 1.451P - 5.96 \times 10^{-2} P^2$$

(ここで、Pは燃料電池の運転圧力(atm))とし、前記燃料極に供給すること、を特徴とするものである。

【0011】【発明の具体的説明】

＜燃料電池＞本発明に用いる燃料電池は、作動温度が550～750℃であり、燃料としてメタノール、エタノール、またはジメチルエーテルを含んでなる燃料の使用ができるものであれば任意のものをを用いることができる。

【0012】このような燃料電池としては、いわゆる高温型燃料電池があるが、この中でも本発明の方法に用いる燃料電池は熔融炭酸塩燃料電池であることが特に好ましい。この熔融炭酸塩燃料電池は、電解質として炭酸塩、例えば炭酸リチウムと炭酸カリウムの混合物(モル比約60:約40)、を熔融させたものを用い、電解質を挟持する燃料極にニッケル系金属、酸化剤電極に酸化ニッケルを用いたものが一般的である。

【0013】また、燃料として水素ガス以外のものをを用いる場合、外部改質器または改質触媒層によって燃料を改質してから燃料電池に供給するのが一般的である。これに対して、本発明の方法では、燃料電池の作動温度が550～750℃と高く、燃料として用いるものは比較的低分子量であるために、特別の外部改質器または改質

触媒を必ずしも必要としない。しかしながら、必要に応じて各種の外部改質器を併用したり、電極触媒として貴金属などを用いることができる。

【0014】＜燃料＞本発明の方法に用いる燃料は、第1の方法においてはメタノールを含んでなる燃料、第2の方法においてはエタノールまたはジメチルエーテルを含んでなる燃料である。メタノール、エタノールおよびジメチルエーテルは、比較的低分子量であって、本発明に用いる燃料電池の電極上で容易に水素ガスに転換されるという特徴と、常温で液体であるため保存に簡便であるという特徴を有する。

【0015】本発明の第1の方法に用いる、メタノールを含んでなる燃料は、メタノールの含有量が好ましくは10モル%以上のものである。メタノール含有量が10モル%未満であると、改質された燃料中の水素濃度が不十分になる。また、水以外の不純物である炭素化合物のために炭素析出が起こることがある。従って、本発明の第1の方法に用いる燃料は、実質的にメタノールと水だけからなるものであることが好ましい。

【0016】本発明の第2の方法で用いる、エタノールまたはジメチルエーテルを含んでなる燃料は、エタノールのみを含むもの、またはジメチルエーテルのみを含むものであることが好ましいが、エタノールとジメチルエーテルとを混合したものであってもよい。本発明の方法に用いる燃料は、エタノールまたはジメチルエーテルの合計含有量が、好ましくは5モル%以上である。エタノールまたはジメチルエーテルの含有量が5モル%未満であると、改質された燃料中の水素濃度が不十分になる。また、不純物である炭素化合物のために炭素析出が起こることがある。従って、本発明の第2の方法に用いる燃料は、実質的にエタノールまたはジメチルエーテルと水とだけからなるものであることが好ましい。

【0017】＜燃料電池の運転条件＞本発明の第1および第2の方法においては、作動温度が550～750℃である燃料電池を用いる。ここで、燃料電池の作動温度は550～750℃であれば、本発明の効果が得られるが、電池性能と電池の寿命の点から580～680℃であることが好ましい。

【0018】図1は、第1の方法における運転圧力と水蒸気/燃料比の相関図である。メタノールを含んでなる燃料を用いる第1の方法においては、水とメタノールをそれらのモル混合比S/Cが

$$0.250 + 0.287P - 1.08 \times 10^{-2} P^2 \leq S/C \leq 1.994 + 0.724P - 2.96 \times 10^{-2} P^2$$

(ここで、Pは燃料電池の運転圧力(atm))となるように混合して燃料電池の燃料極に供給する(図中斜線部)。なお、実際の燃料電池運転時には、燃料ガス供給圧力の変動や作動温度の変動などが生じるので、水とメタノールのモル混合比S/Cを

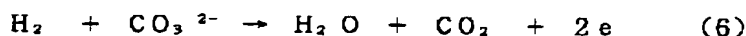
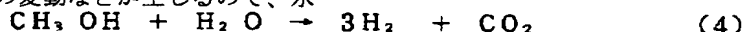
$$0.275 + 0.316P - 1.19 \times 10^{-2} P^2 \leq S/C \leq 1.795 + 0.652P - 2.66 \times 10^{-2} P^2$$

とすることが好ましい。

【0019】図2は、第2の方法における運転圧力と水蒸気／燃料比の相関図である。エタノールまたはジメチルエーテルを含んでなる燃料を用いる第2の方法においては、水と、エタノールまたはジメチルエーテルとをそれらのモル混合比S/Cが

$$1.500 + 0.574P - 2.15 \times 10^{-2} P^2 \leq S/C \leq 4.993 + 1.451P - 5.96 \times 10^{-2} P^2$$

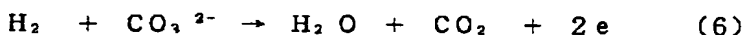
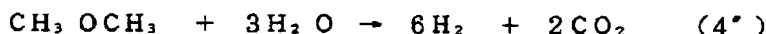
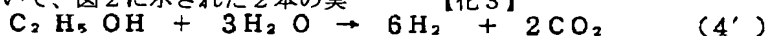
(ここで、Pは燃料電池の運転圧力(atm))となるように混合して該燃料電池の燃料極に供給する(図中斜線部)。なお、実際の燃料電池運転時には、燃料ガス供給圧力の変動や作動温度の変動などが生じるので、水



20

このとき、水蒸気とメタノールとが制御された水蒸気／燃料比(S/C比)で供給されることによりブードアル反応による炭素析出が防がれる。

【0021】次に、燃料としてエタノールまたはジメチルエーテルを用いる場合を説明する。燃料電池として熔融炭酸塩型燃料電池を用いて、図2に示された2本の実



このとき、水蒸気と、エタノールまたはジメチルエーテルとが制御された水蒸気／燃料比で供給されることによりブードアル反応による炭素析出が抑制される。

【発明の効果】本発明の方法によれば、メタノール、エタノールまたはジメチルエーテルを燃料として燃料電池の燃料極に供給したとき、炭素析出を抑制でき、燃料電池を長期に渡って安定に運転することができる。

と、エタノールまたはジメチルエーテルのモル混合比S/Cを

$$1.650 + 0.631P - 2.36 \times 10^{-2} P^2 \leq S/C \leq 4.494 + 1.306P - 5.36 \times 10^{-2} P^2$$

とすることが好ましい。

【0020】

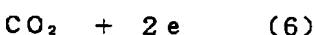
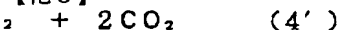
【発明の実施の形態】まず、燃料としてメタノールを用いる場合を説明する。燃料電池として熔融炭酸塩型燃料電池を用いて、図1に示された2本の実線の間(斜線部)の水蒸気／燃料比で水蒸気とメタノールを燃料極に供給する。このとき燃料極では、下記(4)および

(5)の反応により水素含有ガスが生成され、次いで電池反応(6)が進行する。

【化2】

線の間(斜線部)の水蒸気／燃料比で水蒸気と、エタノールまたはジメチルエーテルを燃料極に供給する。このとき燃料極では、下記(4')および/または(4'')ならびに(5)の反応により水素含有ガスが生成され、次いで電池反応(6)が進行する。

【化3】

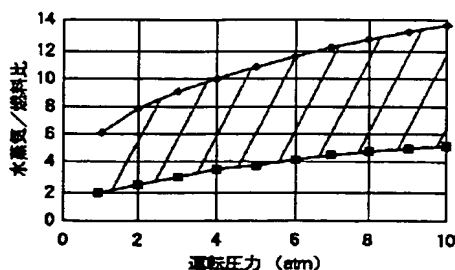


【図面の簡単な説明】

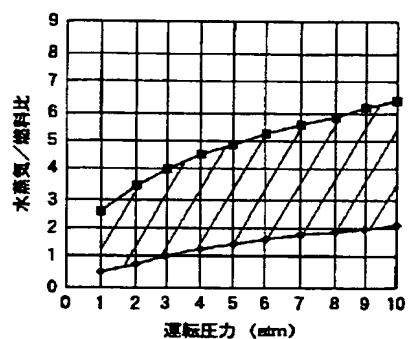
【図1】本発明の方法により、メタノールを燃料として燃料電池に供給する場合の水蒸気／燃料比と運転圧力の相関図。

【図2】本発明の方法により、エタノールまたはジメチルエーテルを燃料として燃料電池に供給する場合の水蒸気／燃料比と運転圧力の相関図。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 村 田 圭 治
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会
 社東芝研究開発センター内

(72)発明者 佐々木 雅 國
 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会
 社東芝本社事務所内

(72)発明者 福 田 雅 文
 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会
 社東芝本社事務所内